

CATALYST FOR GAS-PHASE CATALYTIC OXIDATION REACTION OF ISOBUTANE AND MANUFACTURING OF ALKENE AND/OR OXYGEN-CONTAINING COMPOUND USING THIS CATALYST

Patent Number: JP11114418
Publication date: 1999-04-27
Inventor(s): OKUSAKO AKINORI;; UI TOSHIAKI;; NAGAI KOICHI
Applicant(s): SUMITOMO CHEM CO LTD
Requested Patent: ☐ JP11114418
Application Number: JP19970266903 19970930
Priority Number(s):
IPC Classification: B01J23/28; C07B61/00; C07C5/48; C07C11/09; C07C27/12; C07C45/33; C07C47/22; C07C57/05
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance heat resistance, degree of conversion and selectivity by using a catalyst composed of a composite oxide represented by a specific formula after its baking.

SOLUTION: This catalyst is composed of a composite oxide represented by the formula:

$Nb_a Mo_b Sb_c X_d Y_e O_f$ (wherein, Nb is niobium; Mo is molybdenum; Sb is antimony; O is oxygen; X is one or more kinds of element selected from the group of phosphor, arsenic, boron, silicon and germanium; Y is one or more kinds of element selected from the group of potassium, cesium, rubidium, calcium, magnesium, thallium, chromium, manganese, iron or the like; subscripts a, b, c, d and e represent the atomic ratio of each of elements; a is a value of at most 7 not including O, c is a value of at most 20 not including O and d and e are a value of at most 6 including O, when b=12; and f is a value to be determined depending upon the atomic value and the atomic ratio of each of elements). Alkene such as isobutylene and an oxygen-containing compound are manufactured using this catalyst.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-114418

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月27日

(51) IntCl ⁶	識別記号	F I
B 0 1 J 23/28		B 0 1 J 23/28 Z
C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00 3 0 0
C 0 7 C 5/48		C 0 7 C 5/48
11/09		11/09
27/12	3 1 0	27/12 3 1 0
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願平9-266903

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月30日

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 奥迫 顕仙

愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学
工業株式会社内

(72) 発明者 宇井 利明

愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学
工業株式会社内

(72) 発明者 永井 功一

愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学
工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 イソブタンの気相接触酸化反応用触媒およびこれを用いてなるアルケンおよび／または含酸素化合物の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 転化率、選択性に優れたイソブタンからのアルケンおよび／または含酸素化合物の製造方法を提供する。

【解決手段】 触媒として一般式 $Nb_a Mo_b Sb_c X_d Y_e O_f$ (式中Nbはニオブ、Moはモリブデン、Sbはアンチモン、Oは酸素を表し、Xはリン、ヒ素、ホウ素、珪素、ゲルマニウム、からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素、Yはカリウム、セシウム、ルビジウム、カルシウム、マグネシウム、タリウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、銀、鉛、ビスマス、アルミニウム、ガリウム、インジウム、スズ、亜鉛、ランタン、セリウム、イットリウム、タンゲステン、タンタル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金、イリジウム、オスミウム、レニウム、ハフニウムからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を表す。) で示される複合酸化物系触媒を用いる。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 焼成後、一般式 $Nb_a Mo_b Sb_c X_d Y_e O_f$ (式中のNbはニオブ、Moはモリブデン、Sbはアンチモン、Oは酸素を表し、Xはリン、ヒ素、ホウ素、珪素、ゲルマニウム、からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素、Yはカリウム、セシウム、ルビジウム、カルシウム、マグネシウム、タリウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、銀、鉛、ビスマス、アルミニウム、ガリウム、インジウム、スズ、亜鉛、ランタン、セリウム、イットリウム、タングステン、タンタル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金、イリジウム、オスミウム、レニウム、ハフニウムからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を表し、また添字a、b、c、d及びeは各元素の原子比を表し、b=1.2としたとき、aは0を含まない7以下の値、cは0を含まない20以下の値、dおよびeは0を含む6以下の値を表し、fは各元素の原子価および原子比によって決まる値を表す)で示される複合酸化物よりなるイソブタンの気相接触酸化反応用触媒。

【請求項2】 イソブタンを触媒存在下に分子状酸素を用いて気相接触酸化させることによりアルケンおよび/または含酸素化合物を製造する方法に於いて、触媒として一般式 $Nb_a Mo_b Sb_c X_d Y_e O_f$ (式中Nbはニオブ、Moはモリブデン、Sbはアンチモン、Oは酸素を表し、Xはリン、ヒ素、ホウ素、珪素、ゲルマニウム、からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素、Yはカリウム、セシウム、ルビジウム、カルシウム、マグネシウム、タリウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、銀、鉛、ビスマス、アルミニウム、ガリウム、インジウム、スズ、亜鉛、ランタン、セリウム、イットリウム、タングステン、タンタル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金、イリジウム、オスミウム、レニウム、ハフニウムからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を表し、また添字a、b、c、d及びeは各元素の原子比を表し、b=1.2としたとき、aは0を含まない7以下の値、cは0を含まない20以下の値、dおよびeは0を含む6以下の値を表し、fは各元素の原子価および原子比によって決まる値を表す。)で示される複合酸化物系触媒であることを特徴とするアルケンおよび/または含酸素化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、イソブタンの気相接触酸化反応用触媒の提供並びにこれを用いてなるイソブタンからのイソブチレン、酢酸、アクリル酸、メタクロレイン及び、メタクリル酸等のアルケンおよび含酸素化合物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】イソブチレンまたはターシャリーブタノールからメタクロレインを経由し、二段階酸化によりメ

タクリル酸を製造する方法はよく知られており、既に工業化が実施されている。他方、近年イソブチレンまたはターシャリーブタノールに比べると著しく反応性は乏しいものの、これらと同じ炭素骨格を有し且つ安価であるイソブタンを原料としたメタクロレインおよび/またはメタクリル酸を製造する方法が提案されている。

【0003】例えば、特開昭62-132832号公報には「リンまたはヒ素を中心元素として、モリブデンを含むヘテロポリ酸を含有する触媒にイソブタンと酸素を交互に接触させ、メタクロレインおよび/またはメタクリル酸を得る方法」、特開平2-42034号公報には「リンおよび/またはヒ素を中心元素として、モリブデンを含むヘテロポリ酸および/またはその塩でAg、Zn、Cd、Ti、Zr、Nb、Ta、Cr、W、Mn、Fe、Co、Ni、Rh、Sn、BiおよびTeからなる群から選ばれた少なくとも1種の触媒構成元素として含有する触媒に、イソブタンを分子状酸素を含む混合ガスを気相で接触させ、メタクロレインおよび/またはメタクリル酸を得る方法」等が知られている。特開平5-178774号公報および特開平5-331085号公報には、イソブタンを触媒存在下に気相接触酸化して、メタクロレインおよび/またはメタクリル酸を製造するに際し、ピロリン酸ジバナジルを主成分とし、これに他の金属元素を添加し活性、選択性を改良した複合酸化物系触媒を用いることを特徴とする方法が開示されている。

【0004】しかしながら、イソブタンはイソブチレンやターシャリーブタノールに比べ反応性が乏しいため、イソブチレンやターシャリーブタノールの酸化条件ではイソブタンの転化率は低い。そこで、酸化反応温度を上げ、転化率を高める方法が考えられるが、リン-モリブデン系ケギン型ヘテロポリ酸系触媒は耐熱性に問題があり、反応温度を上げる方法は採用し難い。他方、ピロリン酸ジバナジルを主成分とする複合酸化物系触媒を用いる場合、必ずしも満足する選択性の改良効果が得られない。また、ピロリン酸ジバナジル系触媒を調製する際、バナジウム原料として五酸化バナジウムを用いるのが一般的であるが、五酸化バナジウムは毒性が強いため、これを使用することは衛生上好ましくないとの問題を有する。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】かかる状況下において、本発明者らは、イソブタンを複合酸化物系触媒存在下、分子状酸素を用いて、気相接触酸化させることにより、工業的に有用であるイソブチレン、酢酸、アクリル酸、メタクロレイン及び、メタクリル酸等のアルケンおよび/または含酸素化合物を製造することを目的として、鋭意検討した結果、気相接触酸化反応に用いる触媒として、ニオブ-モリブデン-アンチモンを必須成分とする複合酸化物系触媒を用いる場合には、触媒として耐

熱性に優れ、且つ転化率、選択性共に優れることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、焼成後、一般式 $Nb_a Mo_b Sb_c X_d Y_e O_f$ (式中のNbはニオブ、Moはモリブデン、Sbはアンチモン、Oは酸素を表し、Xはリン、ヒ素、ホウ素、珪素、ゲルマニウムからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素、Yはカリウム、セシウム、ルビジウム、カルシウム、マグネシウム、タリウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、銀、鉛、ビスマス、アルミニウム、ガリウム、インジウム、スズ、亜鉛、ランタン、セリウム、イットリウム、タングステン、タンタル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金、イリジウム、オスミウム、レニウム、ハフニウムからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を表し、また添字a、b、c、d及びeは各元素の原子比を表し、b=12としたとき、aは0を含まない7以下の値、cは0を含まない20以下の値、dおよびeは0を含む6以下の値を表し、fは各元素の原子価および原子比によって決まる値を表す)で示される複合酸化物よりなるイソブタンの気相接触酸化反応用触媒を提供するにある。

【0007】さらに本発明は、イソブタンを触媒存在下に分子状酸素を用いて気相接触酸化させることによりアルケンおよび/または含酸素化合物を製造する方法に於いて、触媒として一般式 $Nb_a Mo_b Sb_c X_d Y_e O_f$ (式中Nbはニオブ、Moはモリブデン、Sbはアンチモン、Oは酸素を表し、Xはリン、ヒ素、ホウ素、珪素、ゲルマニウム、からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素、Yはカリウム、セシウム、ルビジウム、カルシウム、マグネシウム、タリウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、銀、鉛、ビスマス、アルミニウム、ガリウム、インジウム、スズ、亜鉛、ランタン、セリウム、イットリウム、タングステン、タンタル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金、イリジウム、オスミウム、レニウム、ハフニウムからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を表し、また添字a、b、c、d及びeは各元素の原子比を表し、b=12としたとき、aは0を含まない7以下の値、cは0を含まない20以下の値、dおよびeは0を含む6以下の値を表し、fは各元素の原子価および原子比によって決まる値を表す。)で示される複合酸化物系触媒であることを特徴とするアルケンおよび/または含酸素化合物の製造方法を提供するにある。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳細に説明する。本発明の特徴は、イソブタンを分子状酸素を用いて気相接触酸化させ、イソブチレン、メタクロレイン、メタクリル酸等のアルケンおよび/または含酸素化合物を製造するに際し、適用触媒として一般式 $Nb_a Mo$

$b Sb_c X_d Y_e O_f$ (式中の記号は前記と同じ)で示されるNb-Mo-Sbを必須成分とする、即ちb=12のとき、aは $0 < a \leq 7$ 、好ましくは $0 < a \leq 5$ 、cは $0 < c \leq 20$ 、好ましくは $0 < c \leq 12$ の原子比よりなる複合酸化物を提供するにある。本発明においては、これらの触媒組成のいずれの成分が欠如しても満足しうる触媒効果、主として選択率の改善効果が得られない。

【0009】本発明に用いる触媒調製法に関しては特に制限はない。触媒は公知の種々の方法により調製できる。例えば、モリブデン、ニオブ、アンチモンからなる複合酸化物系触媒は、パラモリブデン酸アンモニウム水溶液に五酸化ニオブと三酸化アンチモンを添加し、蒸発乾固の後、焼成することにより所定の触媒を得ることができる。モリブデン原料としては、三酸化モリブデン、モリブデン酸、パラモリブデン酸アンモニウム、モリブデン酸ナトリウム等を用いることができる。また、ニオブ、アンチモンおよび上記一般式中X、Yで表した元素をも含め、本発明の触媒構成物質は、触媒調製過程で酸化物に分解され得る化合物、例えば、酸化物、水酸化物、硝酸塩、アンモニウム塩、炭酸塩、塩化物、有機酸塩、アルコキサイド、金属酸アンモニウム塩等として添加使用される。より具体的には、ニオブ原料としては、シュウ酸水素ニオブ、五酸化ニオブ、五塩化ニオブ、ニオブエトキシド等、アンチモン原料としては、三酸化アンチモン、四酸化アンチモン、五酸化アンチモン、酢酸アンチモン、硫酸アンチモン、アンチモンエトキシド等、X成分としては、リン酸、ピロリン酸、ポリリン酸、ヒ酸、ホウ酸、ホウ酸アンモニウム、二酸化珪素、二酸化ゲルマニウム等、Y成分としては、硝酸カリウム、塩化カリウム、硫酸カリウム、硝酸セシウム、塩化セシウム、硫酸セシウム、水酸化セシウム、硝酸ルビジウム、硫酸ルビジウム、硝酸カルシウム、塩化カルシウム、硫酸カルシウム、酸化カルシウム、硝酸マグネシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、硝酸タリウム、硝酸クロム、酢酸クロム、硫酸クロム、塩化クロム、乳酸マンガ、硝酸マンガ、シュウ酸マンガ、硫酸マンガ、硝酸鉄、硫酸鉄、シュウ酸鉄アンモニウム、シュウ酸鉄、酢酸コバルト、塩化コバルト、硝酸コバルト、硫酸コバルト、水酸化コバルト、硝酸銅、塩化銅、硫酸銅、安息香酸銀、硝酸銀、炭酸銀、塩化銀、酸化銀、酢酸ビスマス、硝酸ビスマス、酸化ビスマス、酸化アルミニウム、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、塩化ガリウム、水酸化ガリウム、硝酸ガリウム、酸化ガリウム、塩化インジウム、硝酸インジウム、酢酸錫、安息香酸錫、塩化錫、蟻酸錫、水酸化錫、硫酸錫、シュウ酸錫、硝酸亜鉛、塩化亜鉛、シュウ酸亜鉛、酸化亜鉛、炭酸ランタン、塩化ランタン、シュウ酸ランタン、硝酸ランタン、硫酸ランタン、酸化セリウム、酢酸セリウム、硝酸セリウム、硝酸イットリウム、蟻酸イットリウム、炭酸イッ

トリウム、硫酸イットリウム、酸化タングステン、タングステン酸、パラタングステン酸アンモニウム、タングステキシド、水酸化タンタル、五酸化タンタル、塩化ルテニウム、酸化ルテニウム、硫酸ルテニウム、塩化ロジウム、酸化ロジウム、硫酸ロジウム、塩化パラジウム、水酸化パラジウム、硝酸パラジウム、塩化白金、塩化イリジウム、酸化イリジウム、塩化オスミウム、酸化オスミウム、塩化レニウム、酸化レニウム、塩化ハフニウム、酸化ハフニウム等が挙げられる。上記一般式中X、Yで表した元素は必須成分ではないが、砒素、ホウ素、ゲルマニウム、鉛、亜鉛、ガリウム等の添加は選択性の向上が、タリウム、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、銀、ビスマス、スズ、ランタン、イットリウム、パラジウム、白金、オスミウム、レニウム、ハフニウム等は活性の向上に寄与し得る。

【0010】触媒は担体に担持および/または希釈混合した形で用いることができる。担体および/または希釈剤としては、例えばシリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、マグネシア、チタニア、ゼオライト、ジルコニア、シリコンカーバイド等が挙げられ、担持量や希釈剤と触媒との希釈混合比に制限はない。また、触媒の形状はタブレット、リング、球、押し出し品等限定はない。成型法は圧縮成形、押し出し成形、噴霧乾燥造粒等公知の方法で行うことができる。

【0011】反応に供する原料ガス中のイソブタン濃度は、約1モル%～85モル%、好ましくは3モル%～70モル%である。

【0012】分子状酸素のイソブタンに対するモル比は0.05～4.0、好ましくは0.1～3.5が適当である。分子状酸素の供給源としては、空気、純酸素、酸素富化空気などが用いられる。

【0013】反応原料ガス中に水蒸気を含ませてもよいが、水蒸気は必ずしも必要としない。

【0014】原料ガス中には、貴ガス、窒素、一酸化炭素、二酸化炭素等が含まれていてもよい。また、イソブチレンが原料に含まれていても、イソブチレンはイソブタン同様メタクロレインやメタクリル酸に転換される。

【0015】未反応のイソブタンは、燃料として使用することもできるが、回収し再循環することもできる。イソブチレンやメタクロレインも回収、再循環することにより、メタクリル酸に転換できる。また、純酸素或いは酸素富化空気を用いた場合には、未反応の酸素も回収し再利用することが好ましい。

【0016】反応温度は250～550℃の範囲で選択できるが、好ましくは300～500℃である。反応圧力は減圧から加圧まで幅広く選べるが通常100～400kPa、好ましくは100～200kPaの範囲である。

【0017】本発明の方法は、固定床、移動床、流動床等いずれの反応形式でも実施できる。固定床方式で使用する

場合、空間速度に特に制限はないが、空間速度が小さすぎると生産性が低下するため工業的に不利である。また逆に空間速度が大きすぎると、反応活性が低下するため反応温度を高くしなければならない。そこで、通常は400～5000h⁻¹、好ましくは、600～2000h⁻¹の範囲である。

【0018】生成したアルケン及び各種含酸素化合物は抽出、蒸留等の操作により、各々の生成物に分離精製することができる。

【0019】

【実施例】次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。転化率(%)および選択率(%)はそれぞれ次式で表す。

イソブタン転化率(%) = (反応したイソブタンのモル数) ÷ (供給したイソブタンのモル数) × 100

イソブチレン選択率(%) = (生成したイソブチレンのモル数) ÷ (反応したイソブタンのモル数) × 100

メタクロレイン選択率(%) = (生成したメタクロレインのモル数) ÷ (反応したイソブタンのモル数) × 100

メタクリル酸選択率(%) = (生成したメタクリル酸のモル数) ÷ (反応したイソブタンのモル数) × 100

有効成分の選択率(%) = (生成したイソブチレンのモル数 + 生成したメタクロレインのモル数 + 生成したメタクリル酸のモル数) ÷ (反応したイソブタンのモル数) × 100

また、反応生成物はガスクロマトグラフィーを用いて分析した。

【0020】実施例1

イオン交換水600mlにシュウ酸水素ニオブ(Nb(HC₂O₄)₃ · nH₂O) 102.37gを溶解し、均一な溶液とした(A液)。次いで、イオン交換水75mlにモリブデン酸アンモニウム((NH₄)₂MoO₇ · 4H₂O) 53.10gを添加し攪拌溶解した(B液)後、B液をA液に全量注入し、さらに三酸化アンチモン(Sb₂O₃) 32.85gを攪拌しながら添加した。この混合液を1リットルオートクレーブに移し、120℃で17時間熟成した後、得られたスラリー溶液を25%アンモニア水を用いpHをほぼ中性に調整した。このようにして得られたスラリー溶液を加熱攪拌しつつ濃縮乾固し、さらに120℃にて6時間乾燥し、粉碎、篩別し4～8メッシュの粒子を得、これを窒素気流中600℃で2時間焼成してMo_{0.12}Nb_{0.5}Sb_{9.0}O_xの組成を有する触媒を得た。このようにして得た触媒6gを直径15mmのバイレックスガラス製反応管に充填し、これにイソブタン/酸素/窒素/水蒸気の割合(モル%)が40/20/40/0からなる原料ガスを供給し、反応圧力152kPa、空間速度1000/h^rの条件で酸化反応を検討したところ、反応温度421℃においてイソブタン転化率は2.7%、イソブチレ

ン、メタクロレイン及びメタクリル酸への選択率はそれぞれ43.7%、13.8%、1.9%であった。反応温度（反応器壁温度）400℃～450℃の間を詳細に検討した結果、イソブタン転化率5%時の有効成分への選択率は50.6%であった。

【0021】実施例2

イオン交換水1200mlにシュウ酸水素ニオブ $\{Nb(HC_2O_4)_5 \cdot nH_2O\}$ 204.7gを溶解し、均一な溶液とした（A液）。次いで、イオン交換水150mlにパラモリブデン酸アンモニウム $\{(NH_4)_5Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O\}$ 105.84gを添加し攪拌溶解した（B液）後、B液をA液に全量注入し、さらに三酸化アンチモン $\{Sb_2O_3\}$ 65.61gを攪拌しながら添加した。この混合液に25%アンモニア水入れpHをほぼ中性に調整した。このようにして得られたスラリー溶液を加熱攪拌しつつ濃縮乾固し、さらに120℃にて3時間乾燥し、粉碎、篩別し4～8メッシュの粒子を得、これを窒素気流中600℃で2時間焼成して $Mo_{12}Nb_{4.5}Sb_9O_x$ の組成を有する触媒を得た。この触媒を用い実施例1と同じ条件で酸化反応を行った。その結果、反応温度423℃においてイソブタン転化率は2.7%、イソブチレン、メタクロレイン及びメタクリル酸への選択率はそれぞれ35.3%、18.9%、0.4%であった。反応温度（反応器壁温度）400℃～450℃の間を詳細に検討した結果、イソブタン転化率5%時の有効成分への選択率は46.5%であった。

【0022】実施例3

実施例2の方法において、シュウ酸水素ニオブ $\{Nb(HC_2O_4)_5 \cdot nH_2O\}$ の添加量を変えた他は実施例2と同一方法により $Mo_{12}Nb_4Sb_9O_x$ の組成を有する触媒を得た。この触媒を用い実施例1と同じ条件で酸化反応を行った。その結果、反応温度424℃においてイソブタン転化率は4.0%、イソブチレン、メタクロレイン及びメタクリル酸への選択率はそれぞれ25.4%、17.2%、1.9%であった。反応温度（反応器壁温度）400℃～450℃の間を詳細に検討した結果、イソブタン転化率5%時の有効成分への選択率は42.5%であった。

【0023】実施例4

実施例2の方法において、シュウ酸水素ニオブ $\{Nb(HC_2O_4)_5 \cdot nH_2O\}$ の添加量を変えた他は実施例2と同一方法により、 $Mo_{12}Nb_3Sb_9O_x$ の組成を有する触媒を得た。この触媒を用い実施例1と同じ条件で酸化反応を行った。その結果、反応温度429℃においてイソブタン転化率は3.9%、イソブチレン、メタクロレイン及びメタクリル酸への選択率はそれぞれ19.7%、16.2%、0.9%であった。反応温度（反応器壁温度）400℃～450℃の間を詳細に検討した結果、イソブタン転化率5%時の有効成分への選択率は34.7%であった。

【0024】実施例5

実施例2において得られたスラリー乾燥品を空气中600℃で2時間焼成した。この触媒を用い実施例1と同じ条件で酸化反応を行ったところ、反応温度406℃においてイソブタン転化率は4.4%、イソブチレン、メタクロレイン及びメタクリル酸への選択率はそれぞれ14.4%、18.2%、3.4%であった。反応温度（反応器壁温度）350℃～425℃の間を詳細に検討した結果、イソブタン転化率5%時の有効成分への選択率は34.5%であった。

【0025】実施例6

実施例2の方法において、三酸化アンチモン $\{Sb_2O_3\}$ の添加量を変えた他は実施例2と同一方法により $Mo_{12}Nb_{4.5}Sb_9O_x$ の組成を有する触媒を得た。この触媒を用い実施例1と同じ条件で酸化反応を行った。その結果、反応温度429℃においてイソブタン転化率は3.6%、イソブチレン、メタクロレイン及びメタクリル酸への選択率はそれぞれ28.2%、15.1%、0.8%であった。反応温度（反応器壁温度）400℃～450℃の間を詳細に検討した結果、イソブタン転化率5%時の有効成分への選択率は38.1%であった。

【0026】比較例1

イオン交換水400mlにシュウ酸水素ニオブ $\{Nb(HC_2O_4)_5 \cdot nH_2O\}$ 68.33gを加え攪拌溶解後、バナジウム濃度が2mol/lであるシュウ酸バナジル水溶液75mlを添加し均一な溶液とした（A液）。イオン交換水150mlにパラモリブデン酸アンモニウム $\{(NH_4)_5Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O\}$ 105.95gを添加し攪拌溶解した（B液）後、A液をB液に全量注入し、スラリー溶液を得た。他方、イオン交換水100mlに70%硝酸 $\{HNO_3\}$ 67.59g、酢酸スズ $\{Sn(CH_3COO)_2\}$ 35.55gを添加し、均一な水溶液を調製した（C液）。C液を攪拌しながら上記スラリー溶液に全量注入した。得られたスラリー溶液に25%アンモニア水を添加し、pHをほぼ中性に調整した。このようにして得られたスラリー溶液を加熱攪拌しつつ濃縮乾固後、粉碎、篩別し4～8メッシュの粒子を得、これを窒素気流中600℃で2時間焼成し $Mo_{12}Nb_{1.5}V_3Sn_3O_x$ の組成を有する触媒を得た。この触媒を用い実施例1と同じ条件で酸化反応を行った。その結果、反応温度322℃においてイソブタン転化率は7.3%、イソブチレン、メタクロレイン及びメタクリル酸への選択率はそれぞれ1.6%、3.9%、1.6%であった。反応温度（反応器壁温度）290℃～350℃の間を詳細に検討した結果、イソブタン転化率5%時の有効成分への選択率は8.4%であった。

【0027】比較例2

イオン交換水1200mlにパラモリブデン酸アンモニウム $\{(NH_4)_5Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O\}$ 121

1. 9 gを添加し、攪拌溶解させたこの溶液に、バナジウム濃度が1 mol/lであるシュウ酸バナジル水溶液300 mlを添加した。この混合液に25%アンモニア水を添加しpHをほぼ中性に調整した。その後、120℃の乾燥機中で水分を蒸発させた。これを窒素気流中600℃で3時間焼成し $\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{O}_x$ の組成を有する触媒を得た。この触媒を用い、イソブタン/酸素/窒素/水蒸気の割合(モル%)が25/12/33/30からなる原料ガスを供給し、反応圧力152 kPa、空間速度1000/hrの条件で酸化反応を検討したところ、反応温度353℃においてイソブタン転化率は5.0%、イソブチレン、メタクロレイン及びメタクリル酸への選択率はそれぞれ6.7%、3.1%、0.7%であった。反応器壁温310~350℃の間を詳細に検討した結果、イソブタンの転化率5%のときの有効成分への選択率は10.5%であった。

【0028】比較例3

比較例2において得られたスラリー乾燥品を空气中、350℃で6時間焼成した。この触媒を用い比較例1と同じ条件で酸化反応を行った。その結果、反応温度291℃においてイソブタン転化率は4.2%、イソブチレン、メタクロレイン及びメタクリル酸への選択率はそれぞれ2.6%、2.4%、0.4%であった。反応器壁温290~350℃の間を詳細に検討した結果、イソブタンの転化率5%のときの有効成分への選択率は5.3%であった。

【0029】比較例4

イオン交換水300 mlにシュウ酸水素ニオブ $\{\text{Nb}(\text{HC}_2\text{O}_4)_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}\}$ 58.87 gを溶解し、均一な溶液とした(A液)。他方、イオン交換水326 mlにメタバナジン酸アンモニウム $\{\text{NH}_4\text{VO}_3\}$ 15.71 g、パラモリブデン酸アンモニウム $\{\text{(NH}_4\text{)}_3\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$ 78.90 g、テルル酸 $\{\text{H}_5\text{TeO}_6\}$ 23.61 gを加え55℃に保持し

て攪拌溶解し、均一な溶液とした(B液)。A液にB液を全量注入し沈殿を生成させスラリー溶液とした。このスラリー溶液に25%アンモニア水入れpHをほぼ中性に調整した。このようにして得られたスラリー溶液を加熱攪拌しつつ濃縮乾固し、さらに120℃にて18時間乾燥し、粉砕、篩別し4~8メッシュの粒子を得、これを窒素気流中600℃で2時間焼成し $\text{Mo}_{12}\text{Nb}_{1.4}\text{V}_{3.6}\text{Te}_{2.8}\text{O}_x$ の組成を有する触媒を得た。この触媒を用い、比較例1と同一条件で酸化反応を行った。その結果、反応温度354℃のとき、イソブタン転化率は4.9%、イソブチレン、メタクロレイン及びメタクリル酸の選択率はそれぞれ4.3%、13.9%及び11.8%であった。反応器壁温330~400℃の間を詳細に検討した結果、イソブタンの転化率5%のときの有効成分への選択率は30.0%であった。

【0030】比較例5

イオン交換水400 mlにヒドロキシルアミン塩酸塩 $\{\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}\}$ 27.8 g、80%リン酸 $\{\text{H}_3\text{PO}_4\}$ 58.8 gを溶解し、均一な溶液とした後、ホットスターラーにて80℃まで加熱した。この溶液に五酸化バナジウム $\{\text{V}_2\text{O}_5\}$ 36.4 gを徐々に添加した。五酸化バナジウム添加終了から約6時間攪拌を続け、120℃の乾燥機中で15時間乾燥させ、水分を蒸発させた。得られた乾固物を空气中500℃で15時間焼成して $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ の組成を有する触媒を得た。上記の方法により得た触媒9 gを直径15 mmのバイレックスガラス製反応管に充填し、これにイソブタン/酸素/窒素/水蒸気の割合(モル%)が47/36/17/0からなる原料ガスを供給し、反応圧力152 kPa、空間速度1000/hrの条件で酸化反応を行ったところ、反応温度367℃においてイソブタン転化率は2.1%、イソブチレン、メタクロレイン及びメタクリル酸への選択率はそれぞれ1.7%、2.6%、8.9%であった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

C 07 C 45/33

47/22

57/05

識別記号

F I

C 07 C 45/33

47/22

57/05

H